

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-194104

(43)Date of publication of application : 10.07.2002

(51)Int.Cl.

C08J 5/14
B24B 37/00
C08K 9/06
C08L 75/04

(21)Application number : 2000-398149

(71)Applicant : TOYO TIRE & RUBBER CO LTD
TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.2000

(72)Inventor : SEYANAGI HIROSHI
OGAWA KAZUYUKI
ONO KOICHI
SHIMOMURA TETSUO
NAKAMORI MASAHIKO

(54) METHOD FOR PREPARING POLYURETHANE POLISHING PAD USED FOR POLISHING SEMICONDUCTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for preparing polishing pad having excellent scratching property, polishing characteristic and evenness by controlling the generation of voids in the pad.

SOLUTION: In the method for preparing the polyurethane polishing pad to be used for polishing a semiconductor, in which an isocyanate-terminated prepolymer, an active hydrogen compound and micro-particulates are subjected to mixing, agitating and hardening, wherein the micro-particulates are previously wet with a silicone type surface active agent or silicone oil, and before the mixing step of the isocyanate-terminated prepolymer with the active hydrogen compound, by interposing deaeration step under reduced pressure so that the generation of voids can be controlled by removing gases such as air and the like being present in each step under reduced pressure.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3325016

[Date of registration] 05.07.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-194104

(P2002-194104A)

(43) 公開日 平成14年7月10日 (2002.7.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 8 J 5/14	C F F	C 0 8 J 5/14	C F F 3 C 0 5 8
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	C 4 F 0 7 1
C 0 8 K 9/06		C 0 8 K 9/06	4 J 0 0 2
C 0 8 L 75/04		C 0 8 L 75/04	

審査請求 有 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-398149 (P2000-398149)

(22) 出願日 平成12年12月27日 (2000.12.27)

(71) 出願人 000003148

東洋ゴム工業株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 瀬柳 博

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号

東洋ゴム工業株式会社内

(72) 発明者 小川 一幸

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号

東洋ゴム工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体研磨用ポリウレタン研磨パッドを製造する方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 パッドのボイドの発生を押さえることで、スクラッチ性、研磨特性、平坦性に優れた研磨用パッドの製造方法を提供する。

【解決手段】 イソシアネート末端プレポリマーと、活性水素化合物と、微小体とを混合・攪拌・硬化させて、半導体研磨用ポリウレタン研磨パッドを製造する方法において、予めシリコン系界面活性剤又はシリコンオイルで湿らした微小体を使用し、イソシアネート末端プレポリマーと、活性水素化合物とを混合する工程より前に、減圧により脱泡させる工程を含むことにより、各工程に存在する空気等の気体を減圧除去してボイドの発生を押さえることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イソシアネート末端プレポリマーと、活性水素化合物と、微小体とを混合・攪拌・硬化させて、半導体研磨用ポリウレタン研磨パッドを製造する方法において、予めシリコン系界面活性剤又はシリコンオイルで湿らした微小体を使用し、イソシアネート末端プレポリマーと、活性水素化合物とを混合する工程より前に、減圧により脱泡させる工程を含むことを特徴とする半導体研磨用ポリウレタン研磨パッドを製造する方法。

【請求項2】 該微小体を混合する前に減圧により脱泡させる工程を含むことを特徴とする請求項1に記載の半導体研磨用ポリウレタン研磨パッドを製造する方法。

【請求項3】 該微小体を混合後に減圧により脱泡させる工程を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の半導体研磨用ポリウレタン研磨パッドを製造する方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、均一に微小中空体を分散させた微小中空体を有するポリウレタン研磨パッドの製造方法に関する。本発明のポリウレタン研磨パッドは、樹脂、ガラスやレンズ、水晶、半導体等の製造用シリコン、電子基板、光学基板等を研磨するに好適な研磨材料として好適に使用可能である。

【0002】

【従来の技術】 従来このようなポリウレタン研磨パッドを製造する技術としては、微小中空発泡体をポリウレタン樹脂形成原料組成物に分散する方法などが知られている。

【0003】 この微小体をポリウレタン樹脂形成原料組成物に分散する方法は、特表平08-500622号公報を中心として、多くの特許が出願されている。該公報によれば、微発泡ポリウレタン樹脂は、複数の柔軟性を有する空隙スペースを有した高分子微小エレメントを含浸したポリマーからなっており、高分子微小エレメントとしては、水溶性ポリマー類又はポリウレタンからなっている。

【0004】 該公報に因れば、ウレタン系プレポリマーと活性水素化合物とを混合・硬化させてポリウレタン系研磨パッドを得る。その際混合液が未だ低粘度である間に高分子微小エレメントを混合・均一に分散・硬化させているが、このような方法では高分子エレメントを分散させる時間が短いため激しく攪拌させる必要があり、そのため空気が混入して不均一な泡を発生しやすく、また激しい攪拌による熱及び反応熱の発生のために混合液に溶存している気体が気化・膨張し、そのためにボイドが発生して、製造したウレタン硬化物（ブロック）からスライスして研磨パッドを得た場合、パッド表面にボイドが不均一な分布、大きさで現れる。そのため研磨用スラリーを使用して半導体等の製造用シリコンなどの研磨を行った場合、研磨用スラリーがパッド全面に均等に分布

するのではなくて該ボイド部分に偏在・凝集しやすくなるため、被研磨表面に傷（スクラッチ）が発生しやすくなるといった問題が発生していた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、パッドのボイドの発生を押さえることでスクラッチ性、研磨性、平坦性に優れた研磨用パッドを製造する方法を提供することを目的としたものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、これらの目的を達成するために鋭意研究した結果、ボイド発生の少ない半導体研磨用ウレタンパッドの製造方法を見だし、本発明を完成するに至った。

【0007】 イソシアネート末端プレポリマーと、活性水素化合物と、微小体とを混合・攪拌・硬化させて、半導体研磨用ポリウレタン研磨パッドを製造する方法において、予めシリコン系界面活性剤又はシリコンオイルで湿らした微小体を使用し、イソシアネート末端プレポリマーと、活性水素化合物とを混合する工程より前に、減圧により脱泡させる工程を含むことを特徴とする半導体研磨用ポリウレタン研磨パッドを製造する方法を提供するものである。

【0008】 本発明によれば、イソシアネート末端プレポリマー、活性化水素化合物に含まれていた空気などの気体、微小体表面に吸着していた空気などの気体、更には微小体の混合工程において巻き込まれる空気などの気体を減圧で脱泡除去することで、製造されたブロックにはボイド発生が少なくなり、ブロックをスライスすることにより得られた研磨用パッドも表面のボイドが少なく、従ってそれに起因する被研磨物表面のスクラッチも少なくなる。又微小体を予めシリコン系界面活性剤又はシリコンオイルで濡らしておくことで、表面に吸着した空気などの気体を除去することができ、混合液への気体の持ち込みが減少するだけではなく、微小体の投入時の舞い上がりが少なくなり、環境を汚染しないばかりでなく、イソシアネート末端プレポリマー又は活性水素化合物のいずれか、又は両方との混合の際、団子状に凝集しにくくなり、均一な分散が可能となった。なお微小体は、予めイソシアネート末端プレポリマー又は活性水素化合物のいずれか又は両方に混合することが可能であるが、イソシアネート末端プレポリマーに予め混合する方が、好ましい。

【0009】 又請求項2の発明では、該微小体を混合する前に減圧により脱泡させる工程を含むことを特徴とする半導体研磨用ポリウレタン研磨パッドを製造する方法を提供するものでもある。

【0010】 イソシアネート末端プレポリマー、活性化水素化合物などに含まれる空気などの気体は、各化合物に溶け込んでいる場合が多く、混合時に巻き込まれる空気に比較して除去しにくいので、本発明のように該微小

体を混合する前に減圧脱泡により溶存している気体を除去することは好ましいことである。

【0011】更に請求項3の発明では、該微小体を混合後に減圧により脱泡させる工程を含むことを特徴とする半導体研磨用ポリウレタン研磨パッドを製造する方法を提供する。

【0012】微小体を混合する際には、微小体表面に含まれる空気等の気体は勿論、混合時巻き込まれる空気などによりブロックにボイドが発生しやすくなるので、本発明により、減圧脱泡して、気体を除去することは好ましい。

【0013】該減圧脱泡は、微小体をイソシアネート末端プレポリマー又は活性水素化合物のいずれか、又は両方に混合する前に行うことができるし、又混合後に行うこともできるが、混合前後の両方において行うことが、溶存する気体を効果的に除去する事ができるのでより好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明に使用するイソシアネート末端プレポリマーは、ポリウレタンの分野において公知のイソシアネート化合物と、ポリオールとを反応させて得られる末端がイソシアネート基を有する化合物である。イソシアネート化合物としてはジイソシアネート化合物が、好適である。

【0015】ジイソシアネート化合物としては、2, 4-トリレンジイソシアネートを主として使用するが、これ以外のジイソシアネートを本発明の効果を損なわない範囲で併用することも可能で、その例としては2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添化トリレンジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート等の化合物を挙げることができるが、これに限るものではない。

【0016】ポリオールとしては、例えばポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ポリ(オキシプロピレン)グリコール等のポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオール等が利用できる。

【0017】また物性を改良するために、短鎖グリコール、例えばエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどの鎖延長剤を適宜入れることができる。

【0018】活性水素含有化合物としては、例えば3,

3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、クロロアニリン変性ジクロロジアミノジフェニルメタン、3, 5-ビス(メチルチオ)-2, 4-トルエンジアミン、3, 5-ビス(メチルチオ)-2, 6-トルエンジアミン等のジアミン類のうち少なくとも1つを主に使用する。これらジアミン類は、イソシアネート末端プレポリマーの架橋剤として働く。これらジアミン類は、単独でも使用可能であるが、必要に応じてポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ポリ(オキシプロピレン)グリコール等のポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオール等と併用することも可能である。アミンと併用するポリオールの分子量は低分子量のものが適しており、特に分子量500~1000の範囲にあるポリ(オキシテトラメチレン)グリコールが好ましい。

【0019】本発明に用いられる微小体は、中空部に低沸点炭化水素を内包し、殻部分は軟化温度が内包した低沸点炭化水素の沸点よりも高温である熱塑性樹脂からなっており、熱可塑性樹脂製の軟化温度以上の温度が加えられると、熱可塑性樹脂の軟化及び低沸点炭化水素の体積膨張が同時に起こり、微小中空球体が膨張する性質を有する。その軟化温度は、好ましくは90~120℃の範囲である。

【0020】未発泡の加熱膨張性微小中空球体の粒径は、好ましくは5~30μmである。この微小中空球体は2液反応硬化の際に発泡するが、発泡後は、好ましくは粒径10~100μmの範囲で成形物中に微小泡として存在する。

【0021】又、未発泡の加熱膨張性微小中空球体の真比重は、好ましくは1.0~1.3であり、この範囲を取ることはイソシアネート末端プレポリマーの比重に近いので、混合時の分離が起こりにくく、良好な分散状態を維持できる。

【0022】未発泡の加熱膨張性微小中空球体の殻部を構成する熱可塑性樹脂は、アクリロニトリル-塩化ビニリデン共重合体またはアクリロニトリル-メチルメタクリレート共重合体などが使用可能である。また、該中空体の中空部に存する低沸点炭化水素としては、例えば、イソブタン、ペンタン、イソペンタン、石油エーテル等が挙げられる。この未発泡の加熱膨張性微小中空球体は、主に、イソシアネート末端プレポリマーと活性水素含有化合物とを混合・攪拌させ、反応硬化する際に放出される反応熱によって発泡するものである。

【0023】させた微小体を予め濡らしておくシリコン系界面活性剤又はシリコンオイルとしては、シリコン系界面活性剤又はシリコンオイルとしては、イソシアネート末端化合物と反応しないSH-192(トーレ・ダウシリコン社製)、SH-200(トーレ・ダウシリコン社製)、L-5340(日本ユニカー社製)などがある。

【0024】微小体をシリコン系界面活性剤又はシリコンオイルで濡らす際は、タンクに微小体を投入しておき、攪拌しながら、シリコン系界面活性剤又はシリコンオイルを噴霧させても良いが、より簡単な方法として、微小体を袋詰めにし、シリコン系界面活性剤又はシリコンオイルをスプレーガンにて噴霧するのが実際的な方法である。

【0025】シリコン系界面活性剤又はシリコンオイルの噴霧量としては、微小体重量の1～5倍重量部が適切である。シリコン系界面活性剤又はシリコンオイルを噴霧させ、微小体を濡らすことで、イソシアネート末端プレポリマーに混合する際、微小体の舞い上がり
10 が少なくなり、環境を汚染しない。更には、予め均一に濡らしておくことで微小体表面に吸着している空気がシリコン系界面活性剤又はシリコンオイルに置換されるので、プレポリマーとの混合時に空気の持ち込みが減るばかりでなく、微小体が団子状に凝集しなくなり、均一な分散が可能となる。シリコン系界面活性剤又はシリコンオイルが微小体重量の1倍重量部以下であれば、微小体表面への吸着が不十分となり、プレポリマーとの混合時団子状に凝集するのは避けられないものになる。又逆に5倍以上噴霧することはイソシアネート末端プレポリマーと反応しないものを必要以上に入れること
20 になり、研磨パッドの物性が低下するので良くない。

【0026】混合に際しては、先ず減圧可能なブレンドタンクにイソシアネート末端プレポリマーを投入し、40～80℃、好ましくは60～80℃に加熱し、予めシリコン系界面活性剤又はシリコンオイルで湿らした微小体を混合・攪拌する。混合後、溶存した空気などの
30 気体や、混合時に取り込まれた空気などを10 Torr程度までの減圧により脱泡して取り除く。その際、予め決められた高さ以上に液が上昇したら常圧に戻し、再度減圧を繰り返して、液が上昇しなくなるまで繰り返す。

【0027】微小体を混合した後に減圧操作を繰り返すことで、巻き込まれたり、溶存したりしていた空気などの気体を十分に除くことは可能であるが、イソシアネート末端プレポリマーに溶存している気体を除くには時間
40 がかかるため、微小体を混合する前に、同様の減圧操作により気体を除いておくことが、より好ましい。

【0028】又、減圧脱泡時、減圧操作中攪拌できるような構造を持つブレンドタンクを使用すると、微小体が比重差により分離しにくく、より好ましい。

【0029】又微小体を予め発泡させたものを使用することもできるが、この場合は、比重が軽い場合、減圧により分離する傾向がある。その場合は、プレポリマーの温度を60～70℃と低めに設定することで粘度を予め高めに設定しておき、更に減圧を攪拌しながら行った方が、より均一なポリウレタン発泡体
50 が得られる。

【0030】微小体を混合させる攪拌機としては通常のディゾルバーがあり、例えば粉体混合用ミキサー、プ

イマリーミキサーを使用する。

【0031】又ブレンドタンクとしては、10 Torr程度の減圧が可能であり、且つ減圧中において攪拌可能な構造を持つものが好ましい。更に、液面計がついており、減圧による液面のモニターが出来るものが好ましい。又、ブレンドタンクの投入穴に、減圧に耐えるガラス製、又は透明硬質プラスチック製の監視窓を設置して、これにより液面の状態を目視監視しても良い。

【0032】脱泡が終わったプレポリマーと微小体との混合物を反応タンクに計量し、そこに活性水素化合物を混合・攪拌させ、型に注入し、反応硬化させて半導体研磨用ポリウレタン研磨パッドを得る。ここにおける攪拌は、大きな気泡を巻き込まない攪拌機の使用が好ましい。このような攪拌機としては、プライマリーミキサーが好適である。又活性水素化合物との混合は、2液成分系発泡機を使用してもよい。

【0033】

【実施例】以下本発明を実施例を用いてより詳細に説明するが、本発明は実施例に何ら限定されるものでない。

【0034】（実施例1）70℃に加熱したイソシアネート末端プレポリマーL-325（ユニロイヤル社製NCO9.45%）200kg重量部を減圧タンクに計量し、70℃に保ちながら、10 Torr程度までの減圧により、プレポリマーに溶存している気体を脱泡させる。この際ガラス製の監視窓から目視にて監視をし、決められた線まで上昇したら常圧に戻し、再度減圧を繰り返して、液が上昇しなくなるまで繰り返す。その後、予めエキスパンセル 551DE（日本フィライト社製既発泡）

6.4kgを袋詰めにし、スプレーガンにより、シリコン系界面活性剤SH-192（トーレダウコーニング社製）を10kg噴霧させたものを投入し、プライマリーミキサーにて混合したものを、70℃に保ち、同様な方法により減圧脱泡させる。この微小体が混合された液を反応容器に30kg計量し、更に、120℃で融解させた3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタンを7.8kg投入し、プライマリーミキサーにて70秒間、攪拌・混合し、型に流し込み、成型体を得た。

【0035】（比較例1）実施例1において、シリコン系界面活性剤噴霧及び減圧工程を除いたほかは同様に
40 して成型体を得た。

【0036】各得られた成型体を1.3mmにスライスして得られた15枚のシートについて、その切断面を目視観察したところ、実施例1においてはいずれのシートも0.5mmφ以上のボイドが20個以下/600mmφ成型体に対し、比較例1においては30個以上/600mmφであった。又比較例1においては、微小体をプレポリマーに混合した際、団子状になり、均一化に時間を要した。（実施例においては50mmφ中にバルーンの

クラスター（径は1mm程度）が3以下だったのに対し、比較例1においては10個以上あった。）

【0037】また、それらを用いて、8インチシリコンウエハの研磨試験（ウエハ荷重300g/cm²、プラテン回転数60rpm、研磨時間120秒）を行った。得られたシリコンウエハの被研磨表面を、トプコン社製表面欠陥装置、WM2500にて0.2μm以上の異物の検出を行ない、線状に検出される物に関してスクラッチとして評価したところ、実施例1においては、スクラッチの数としては、10個以下であった。又研磨特性、平坦性は、いずれも良好であった。一方、比較例において

【手続補正書】

【提出日】平成14年3月14日（2002.3.14）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】微小体を予め湿らしておくシリコン系界面活性剤又はシリコンオイルとしては、イソシアネート末端化合物と反応しないSH-192（トーレ・ダウシリコン社製）、SH-200（トーレ・ダウシリコン社製）、L-5340（日本ユニカー社製）などがある。

【手続補正2】

フロントページの続き

(72)発明者 小野 浩一
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72)発明者 下村 哲生
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

は、スクラッチ性は、100個以上のものがあり、実用上問題のあるものであった。

【0038】

【発明の効果】イソシアネート末端プレポリマーとさせた微小体及び活性水素含有化合物を混合・攪拌・硬化させ半導体研磨用ポリウレタン研磨パッドを製造するに際し、予めシリコン系界面活性剤又はシリコンオイルでさせた微小体を湿らしておき、更に減圧脱泡工程を入れることで、ボイドの発生を押さえることができ、又、微小体が均一に分散した、スクラッチ性、研磨特性、平坦性に優れた研磨用パッドを得ることが出来た。

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】

【発明の効果】イソシアネート末端プレポリマーと微小体及び活性水素含有化合物を混合・攪拌・効果させ半導体研磨用ポリウレタン研磨パッドを製造するに際し、予めシリコン系界面活性剤又はシリコンオイルで微小体を湿らせておき、さらに減圧脱泡工程を入れることで、ボイドの発生を押さえることができ、又、微小体が均一に分散した、スクラッチ性、研磨特性、平坦性に優れた研磨用パッドを得ることが出来た。

(72)発明者 中森 雅彦
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 3C058 AA09 CA01 CA04 CA05 CA06
CA07 CB01 CB02 CB03 CB06
4F071 AA53 AC16 AD04 AE10 AH19
DA20
4J002 BD102 BG062 BG092 CK021
CK031 CK041 FA092 FB092
GT00